

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-026705**

(43)Date of publication of application : **25.01.2000**

(51)Int.Cl.

C08L 59/00
C08J 3/20
C08K 5/20
C08K 5/21
C08K 5/29
C08L 51/04
C08L 61/24
// C08F 2/30
C08F279/02
C08J 5/00

(21)Application number : **11-126561**

(71)Applicant : **POLYPLASTICS CO**

(22)Date of filing : **07.05.1999**

(72)Inventor : **HARASHINA HATSUHIKO**
KURITA HAYATO

(30)Priority

Priority number : **10124772** Priority date : **07.05.1998** Priority country : **JP**

(54) **POLYACETAL RESIN COMPOSITION**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the impact resistance and the thermal stability of a polyacetal resin composition and inhibiting the evolution of formaldehyde.

SOLUTION: This polyacetal resin composition is obtained by adding about 1-100 pts.wt. of a core-shell polymer and about 0.01-10 pts.wt. of an inhibitor to 100 pts.wt. of a polyacetal resin. The inhibitor can be selected from urea, a urea derivative and an amidine derivative. The urea derivative includes an N-substituted urea, a urea condensate, and a ureide compound (an acyclic ureide, a cyclic ureide or a metal salt of cyclic ureide). The amidine derivative includes an acyclic amidine and a non-melamine-based cyclic amidine. An antioxidant, a nitrogen-containing compound, a weather-(light-)resisting stabilizer, or the like, may be added to the polyacetal resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polyacetal resin constituent which consists of a core shell polymer which has polyacetal resin, and the core of an elasticity polymer and the shell of a hard polymer, and at least one sort of inhibitors chosen from a urea or its derivative, and an amidine derivative.

[Claim 2] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose core shell polymer is a core shell polymer which does not contain the anion of isolation substantially.

[Claim 3] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose core shell polymer is a core shell polymer by which the emulsion polymerization was carried out under existence of the Nonion nature surfactant.

[Claim 4] The polyacetal resin constituent according to claim 1 with which a core shell polymer contains a saturated fatty acid bis-amide.

[Claim 5] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is a mono-N-permutation urea or a urea condensation product.

[Claim 6] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which was chosen from the group which a urea derivative becomes from the condensation product of biuret, BIUREA, and a urea and an aldehyde compound and which is a kind at least.

[Claim 7] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is a condensation product of a urea and one to C6 aldehyde.

[Claim 8] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is mono-ureido or diureide.

[Claim 9] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is un-annular ureido or annular ureido.

[Claim 10] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which is at least one sort chosen from the group which a urea derivative becomes from the ureido of dicarboxylic acid, the ureido of alpha-oxy acid, the ureido of beta-aldehydic acid, ureido acid, allantoin, and its derivative.

[Claim 11] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is the salt of monochrome or diureide, and a metal.

[Claim 12] The polyacetal resin constituent according to claim 11 which is a salt with at least one sort of metals chosen from the group to which a urea derivative serves as monochrome or diureide from alkali metal, alkaline earth metal, a periodic-table 1B group metal, a periodic-table 2B group metal, a periodic-table 3B group metal, a periodic-table 4B group metal, and a periodic-table 8 group metal.

[Claim 13] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is the salt of allantoin c allantoin, and a metal.

[Claim 14] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is allantoin dihydroxy aluminum.

[Claim 15] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose amidine derivative is a creatinine or its derivative.

[Claim 16] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which contains the core shell polymer 1 - the 100 weight sections, and an inhibitor 0.01 - 10 weight sections to the polyacetal resin 100 weight section.

[Claim 17] Furthermore, the polyacetal resin constituent containing a nitrogen content compound according to claim 1.

[Claim 18] Polyacetal resin mold goods which consisted of polyacetal resin constituents according to claim 1.

[Claim 19] Polyacetal resin mold goods according to claim 18 whose mold goods are at least one sort chosen

from autoparts, the electrical and electric equipment and electronic parts, building materials and a pipe fitting, a life and the components for cosmetics, and medical components.

[Claim 20] (1) Polyacetal resin mold goods according to claim 18 whose amount of generating formaldehyde is below surface area 2.5microper two g of mold goods when it saves at the temperature of 80 degrees C in a closed space for 24 hours and the amount of generating formaldehyde saves in the closed space of below surface area 1.5microper two g of mold goods or (2) temperature of 60 degrees C, and saturated humidity for 3 hours. [of 1cm] [of 1cm]

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] A formaldehyde yield is controlled remarkably and this invention relates to the polyacetal resin mold goods fabricated with the polyacetal resin constituent excellent in shock resistance, and said resin constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it excels in a mechanical property, fatigue resistance, an antifriction and abrasiveness, chemical resistance, and a moldability, polyacetal resin is widely used in the field of autoparts, electrical-and-electric-equipment components, other precision machinery components, building materials and a piping member, the components for a life /makeup, medical components, etc. However, the demand to the quality shows the inclination developed more with amplification of an application, and diversification.

[0003] It is mentioned that poor shaping, such as a silver streak of that a mechanical strength does not fall in processing processes, such as extrusion or a forming cycle, as a property required of polyacetal resin, that the affix (mould deposit) to metal mold does not occur, that mechanical physical properties do not fall to the bottom of a long-term heating condition (heat aging), and mold goods and a void, does not arise etc.

Decomposition of the polymer at the time of heating is mentioned to one of the important factors of these phenomena. Especially polyacetal resin is easy to be decomposed from the chemical structure easily under acidity or alkaline conditions under a heating oxidizing atmosphere intrinsically. Therefore, as an essential technical problem of polyacetal resin, thermal stability is high and controlling generating of the formaldehyde from a molding processing process or mold goods is mentioned. Formaldehyde is activity chemically, and if it becomes a formic acid by oxidation, and has an adverse effect on thermal resistance or uses for the components of the electrical and electric equipment etc., a metal contact-surface article will corrode, or it will discolor by adhesion of an organic compound, and it will produce a contact fault. Furthermore, formaldehyde itself pollutes the work environment in a subassembly process, and the living environment of the activity circumference of a final product.

[0004] In order to stabilize an activity end chemically, the approach of carrying out decomposition clearance of the part for an unstable end, and using as an inactive stability end about the approach and copolymer which esterify the end of a polymer according to acetylation etc. about a homopolymer, after copolymerizing a trioxane and the monomer which has contiguity carbon to carbon bonds, such as cyclic ether and an annular formal, at the time of a polymerization etc. is learned. However, at the time of heating, **** decomposition in the principal chain part of a polymer also takes place, the prevention cannot be coped with only by the above-mentioned processing, but addition of an antioxidant and other stabilizers is made indispensable practical.

[0005] However, even if it blends these stabilizers, it is difficult to control decomposition of polyacetal resin thoroughly, and in the case of melting processing by the extrusion and the forming cycle for preparing a constituent actually, an operation of heat and oxygen is received within the cylinder of an extruder or a making machine, formaldehyde occurs from decomposition and the end which is not fully stabilized of a principal chain and work environment is worsened at the time of extrusion-molding processing. Moreover, if rear-spring-supporter shaping is carried out to long duration, while a fines-like object and tarry material will adhere to metal mold (mould deposit) and reducing working efficiency, it is one of the maximum factors to which the surface state of mold goods is reduced. Furthermore, lowering of a mechanical strength and discoloration of resin arise by polymer decomposition. From such a point, great efforts are continued in quest of the more effective stabilization formula about polyacetal resin.

[0006] As an antioxidant added by polyacetal resin, the phenolic compound (hindered phenol) which has steric hindrance, and the amine compound (hindered amine) which has steric hindrance are known, and a melamine derivative, an amidine compound, an alkali-metal hydroxide and an alkaline-earth-metal hydroxide, organic, or an inorganic-acid salt is used as other stabilizers. Moreover, an antioxidant is usually used combining other stabilizing agents.

[0007] Improving weatherability (light) nature, thermal stability, and a moldability is proposed by JP,6-136234,A by adding a melamine-formaldehyde polycondensation object as an anti-oxidant, a weathering (light) stabilizer, and other stabilizers to polyacetal resin.

[0008] However, even if it uses such an additive, it is difficult to give high stability to polyacetal resin.

[0009] Furthermore, in order to give the property demanded in mold goods, such as autoparts, for example, shock resistance advanced in a large temperature requirement, adding thermoplastic polyurethane to polyacetal resin is proposed (JP,59-145243,A, JP,61-19652,A). However, since the adhesion of polyacetal resin and polyurethane is not enough, the ductility of the weld section of mold goods falls, or exfoliation arises on a mold-goods front face, and the appearance of mold goods is spoiled.

[0010] The polyoxymethylene constituent which consisted of polyacetal resin, a core shell polymer, an anti-oxidant, and a melamine-formaldehyde condensation product [insoluble in warm water and] meltable to dimethyl sulfoxide is indicated by JP,7-268180,A. However, this resin constituent is also difficult to control generating of formaldehyde effectively and notably. Therefore, it is difficult to make the stability (especially thermal stability) of polyacetal resin improve, maintaining shock resistance on high level.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the object of this invention is to provide with mold goods the resin constituent which can give high shock resistance and thermal stability (especially melting stability at the time of a fabricating operation) to polyacetal resin and its manufacture approach, and a list.

[0012] Other objects of this invention can control generation of formaldehyde remarkably by little addition, and are to provide with mold goods the polyacetal resin constituent which can improve work environment and its manufacture approach, and a list.

[0013] It is to provide with mold goods the polyacetal resin constituent which can improve the shock resistance of a moldability and its manufacture approach, and a list while it controls generation of formaldehyde and can control adhesion of a decomposition product etc. in metal mold, and extraction of the decomposition product from mold goods and the heat deterioration of mold goods, even if the object of further others of this invention is under a severe condition.

[0014]

[Means for Solving the Problem] Maintaining shock resistance on high level, when the core shell polymer, and a urea, its derivative or an amidine derivative was combined as a result of considering wholeheartedly the stability of polyacetal resin, and a shock-proof improvement in order that this invention persons might attain the above-mentioned object, they find out that polyacetal resin can be stabilized in a large temperature requirement, and came to complete this invention.

[0015] That is, the polyacetal resin constituent of this invention consists of a core shell polymer which has polyacetal resin, and the core of an elasticity polymer and the shell of a hard polymer, and at least one sort of inhibitors (inhibitor to generation of formaldehyde) chosen from a urea or its derivative, and an amidine derivative.

[0016] The core shell polymers (for example, core shell polymer by which the emulsion polymerization was carried out under existence of the Nonion nature surfactant) which do not contain the anion of isolation substantially are contained in said core shell polymer, and the core shell polymer may contain the high-class saturated fatty acid amide (for example, saturated fatty acid bis-amide) in it.

[0017] N-permutation urea, a urea condensation product, mono-ureido, diureide, etc. may be contained in said urea derivative, and you may be non-annular ones or annular ureido derivatives, those metal salts, etc. The additives contained in resin are the core shell polymer 1 - the 100 weight sections, an inhibitor 0.01 - 10 weight sections extent for example, to the polyacetal resin 100 weight section.

[0018] Furthermore, the mold goods which consisted of said polyacetal resin constituents are also contained in this invention.

[0019] In addition, in this description, it uses for the semantics containing N-permutation urea, a urea condensation product, non-annular one or an annular ureido derivative, the metal salt of annular ureido, etc. with a "urea derivative." Moreover, the compound which has the structure of $RC(NH_2)=NH$ (R is substituents.

such as an alkyl group) is named an "amidine derivative" generically, and it uses for the semantics also containing an un-annular amidine and a non-melamine system annular amidine. Moreover, nitrogen content compounds other than an "inhibitor" are only called "nitrogen content compound."

[0020]

[Embodiment of the Invention] The resin constituent of this invention consists of polyacetal resin, a core shell polymer, and at least one sort of formaldehyde inhibitors chosen as a list from a urea or its derivative, and an amidine derivative.

[0021] [Polyacetal resin] polyacetal resin is a high molecular compound which makes an oxy-methylene group ($-\text{CH}_2\text{O}-$) a main configuration unit, and the polyacetal copolymers (for example, the Polyplastics make, a trade name "Duracon", etc.) which contain other comonomer units in addition to polyacetal homopolymers (for example, the U.S. Du Pont make, a trade name "Dirline", the Asahi Chemical Co., Ltd. make, a trade name "TENAKKU 4010", etc.) and an oxy-methylene group are contained. In a copolymer, with a carbon number of about (preferably about two to four carbon number) two to six oxy-alkylene units (for example, an oxyethylene radical ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), an oxypropylene radical, an oxy-tetramethylen radical, etc.) are included per comonomer. the content of a comonomer unit — small quantity, for example, the polyacetal resin whole, — receiving — 0.01–20–mol % — desirable — 0.03–10–mol % (for example, 0.05–5–mol %) — it can choose from the range of about 0.1–5 mol % still more preferably.

[0022] Polyacetal copolymers may be the copolymer which consisted of two components, a terpolymer which consisted of three components. Polyacetal copolymers may be a block copolymer besides a random copolymer, a graft copolymer, etc. Moreover, polyacetal resin may be not only a line but branching structure, and may have the structure of cross linkage. Furthermore, the end of polyacetal resin may be stabilized according to esterification with carboxylic acids, such as an acetic acid and a propionic acid, or those anhydrides etc. There is especially no limit, and if melting shaping is possible also for the polymerization degree of polyacetal, and whenever [branching], and a degree of cross linking, they are good.

[0023] Said polyacetal resin can be manufactured by carrying out the polymerization of cyclic ether, such as aldehydes, such as formaldehyde, a paraformaldehyde, and an acetaldehyde, a trioxane, ethyleneoxide, propylene oxide, 1, 3-dioxolane, a diethylene-glycol formal, and a 1,4-butanediol formal, or the annular formal.

[0024] The feature of this invention raises thermal stability and processing stability, and is in the point which controls generating of formaldehyde remarkably while it improves the shock resistance of polyacetal resin greatly by adding combining a core shell polymer and an inhibitor. If said inhibitor is used, the stabilization effect which exceeds the conventional stabilizer far will be discovered, and the polyacetal resin constituent excellent in thermal stability and workability will be obtained.

[0025] [Core shell polymer] core shell polymers are the core of an elasticity polymer (rubbery polymer, rubber elasticity object) or an elasticity polymer phase, and a polymer which equipped the outermost layer of drum with the shell of a hard polymer (vitrified polymer), and can be manufactured by the approach of common use using monomer, a surfactant, a polymerization initiator, and water. A commercial item can also be used as a core shell polymer. Moreover, as a commercial item For example, the trade name "acryloid KM330" by Rome — and — Hae and "KM653", "Palaloid KCA-102" and "KCA-301" made from Kureha Chemistry, "Staphyloid PO-0270", "PO 0143", and "PO-0135" by Takeda Chemical Industries, Ltd., The "money ace FM" of Kaneka Corp., "meta-BUREN C-102" by Mitsubishi Rayon Co., Ltd., "E-901", "W-800", "S-2001", etc. can be illustrated.

[0026] A core shell polymer is usually obtained by the seed emulsion-polymerization method, for example, a multistage emulsion-polymerization method which carries out a sequential coat with the polymer of the phase which follows the polymer generated in the phase to precede and which continued. The intermediate phase mentioned later may be formed between the core phase of a core shell polymer, and a shell phase.

[0027] About manufacture of the core shell polymer by such seed emulsion-polymerization method, JP,3-14856,A, JP,5-271361,A, JP,9-95589,A, JP,9-310005,A, etc. can be referred to.

[0028] As a monomer which the polymerization of a first stage eye is a reaction which forms elasticity or rubbery polymer in a multistage emulsion polymerization, and constitutes elasticity or rubbery polymer The various polymerization nature monomers of -30 degrees C or less which form a rubber elasticity object, for example, glass transition temperature The polymerization nature monomer which forms the rubber elasticity object of $(-40$ degrees C — about -100 degrees C [for example,]) can be used, and alkyl acrylate or these mixture of carbon numbers 2–8 of conjugated diene and an alkyl group etc. are mentioned. As conjugated diene, a butadiene, an isoprene, a chloroprene, etc. are mentioned and especially a butadiene is desirable. As alkyl acrylate of the carbon numbers 2–8 of an alkyl group, ethyl acrylate, propylacrylate, butyl acrylate, hexyl

acrylate, cyclohexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, etc. are mentioned, and especially ethyl acrylate and butyl acrylate are used preferably, for example.

[0029] In the polymerization of a first stage eye, copolymerization of the alkyl methacrylate, such as vinylcyanides, such as aromatic series vinyl, such as the monomer in which conjugated diene alkyl acrylate, etc. and copolymerization are possible, for example, styrene, vinyltoluene, and alpha methyl styrene, aromatic series vinylidene, acrylonitrile, and a methacrylonitrile, cyanidation vinylidene, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, and butyl methacrylate, etc. may be carried out.

[0030] the case where it is 20 or less % of the weight of the total amount of monomers even if the case where a monomer does not contain conjugated diene, and conjugated diene are included in the polymerization of the first stage eye for forming a core — a cross-linking monomer and a graft-ized monomer — **** for small quantity — things can attain high shock resistance.

[0031] As a cross-linking monomer, alkane polyol poly (meta) acrylate, such as aromatic series divinyl monomers, such as a divinylbenzene, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, butylene GURIKORUJI (meta) acrylate, hexane JIORUJI (meta) acrylate, neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, oligo ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, and TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, etc. is mentioned, for example. These cross-linking monomers are independent, or two or more sorts can use them, mixing. Butylene GURIKORUJI (meta) acrylate, hexane JIORUJI (meta) acrylate, etc. are contained in a desirable cross-linking monomer. As a graft-ized monomer, unsaturated-carboxylic-acid allyl ester, such as for example, allyl compound (meta) acrylate, diallyl maleate, diallyl fumarate, and diaryl itaconate, etc. is mentioned, and allyl compound methacrylate is used preferably. Such a cross-linking monomer and a graft-ized monomer are preferably used zero to 5% of the weight as opposed to the total amount of monomers which constitutes a core, respectively in about 0.1 – 2% of the weight of the range.

[0032] The shell of an outermost layer of drum is formed by hard or the vitrified polymer, and 40 degrees C or more (for example, about 50–120 degrees C) of glass transition temperature of a vitrified polymer are 60 degrees C or more (for example, about 70–120 degrees C) preferably, for example. The monomer in which C1–4 alkyl-methacrylate, such as the hard monomer which forms the polymer of said glass transition temperature, for example, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, and t-butyl methacrylate, these methacrylate, and copolymerization are possible as a monomer which constitutes a vitrified polymer is mentioned. Methyl methacrylate is desirable among C1–4 alkyl-methacrylate. As a monomer in which C1–4 alkyl-methacrylate and copolymerization are possible, vinyl monomers, such as vinylcyanides, such as aromatic series vinyl, such as alkyl acrylate, such as ethyl acrylate and butyl acrylate, styrene, vinyltoluene, and alpha methyl styrene, aromatic series vinylidene, acrylonitrile, and a methacrylonitrile, and cyanidation vinylidene, are mentioned, for example. Ethyl acrylate, styrene, acrylonitrile, etc. are contained in the monomer in which desirable copolymerization is possible. these monomers — C1–4 alkyl-methacrylate (methyl methacrylate etc.) — it is used as mixture with the monomer in which C1–4 alkyl-methacrylate (methyl methacrylate etc.) and copolymerization are independent or possible.

[0033] In the polyacetal resin constituent of this invention, the property of polyacetal and a core shell polymer can be effectively discovered by introducing functional groups, such as a carboxyl group, an acid-anhydride radical, an epoxy group, an amide group, and hydroxyl, into the shell of a core shell polymer. Copolymerization of the monomer which constitutes said shell, and the polymerization nature monomer which has said functional group, and the generated processing of a polymer can perform installation of these functional groups to shell.

[0034] As a polymerization nature monomer which has a carboxyl group, an acrylic acid, a methacrylic acid, and partial saturation dicarboxylic acid are illustrated, for example. As this partial saturation dicarboxylic acid, for example, a maleic acid, a fumaric acid, an itaconic acid, a citraconic acid, mesaconic acid, aconitic acid, a methylmalonic acid, etc. are mentioned, and an itaconic acid etc. is desirable.

[0035] Installation of an acid-anhydride radical can carry out dehydration processing of the core shell polymer which introduced partial saturation dicarboxylic acid residue into shell by copolymerization by various approaches, such as stoving under an inert gas ambient atmosphere, heat-treatment which lets an extruder pass, and an activity of a dehydrating agent, and can be performed by changing a part of carboxyl group [at least] into an acid-anhydride radical.

[0036] As a polymerization nature monomer which has an epoxy group, glycidyl (meta) acrylate etc. is mentioned and glycidyl methacrylate is used in many cases, for example.

[0037] As a polymerization nature monomer which has hydroxyl, hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxypropyl

(meta) acrylate, etc. are mentioned, and hydroxyethyl methacrylate etc. is used preferably, for example.

[0038] The amount of the polymerization nature monomer used which has a functional group is about 1 – 10 % of the weight still more preferably 0.5 to 15% of the weight preferably 0.1 to 20% of the weight as opposed to the whole monomer which constitutes shell.

[0039] the range in which the rate of a core and shell does not spoil shock resistance — it can choose — a core /shell =40 /60 – 95/5 (% of the weight) — desirable — 50 /50 – 90/10 (% of the weight) — it is 80/ [60/40 –] 20 (% of the weight) extent still more preferably. [for example,]

[0040] In said core shell polymer, the intermediate phase may exist between a core and shell. An intermediate phase can form the polymerization nature monomer which forms the rubbery polymer which forms vitrified polymers, such as a polymerization nature monomer which has functional groups, such as various polymerization nature compounds, for example, glycidyl (meta) acrylate, an acrylic acid (meta), and hydroxyethyl (meta) acrylate, and methyl methacrylate, such as a polymerization nature monomer and butyl acrylate, by carrying out a polymerization in the suitable phase of a seed multistage emulsion polymerization. 1— of the whole monomer which can choose an intermediate phase variously according to the property of a desired core shell polymer, and can also choose suitably the rate of the polymerization nature monomer which forms an intermediate phase according to a polymerization nature monomer, for example, constitutes a core shell polymer — it is about 5 – 30 % of the weight preferably 50% of the weight. In addition, when an intermediate phase is a vitrified polymer, it can be considered that an intermediate phase is a part of shell, and when an intermediate phase is rubbery polymer, it can regard as a part of core.

[0041] The structures of a core shell polymer of having such an intermediate phase may be the multilayer structure to which a layer intervenes between a core and shell, and salami structure which the intermediate phase is distributing by the shape of a particle in a core. In the core shell polymer which has salami structure, when still extreme, the intermediate phase to distribute may form the heart in the core of a core. Such a core shell polymer of structure may be generated when the aromatic series vinyl monomer represented by styrene is used as a configuration monomer of an intermediate phase. If the core shell polymer which has an intermediate phase is used, in addition to shock resistance, a bending elastic modulus, heat deflection temperature, and an appearance (control of gloss, change of the color tone by refractive-index change) may be improved.

[0042] the range which the rate of a core shell polymer can improve shock resistance, and does not spoil the property of polyacetal resin — it can choose — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — the 1 – 100 weight section — desirable — 5 – 75 weight section — it is 10 – 60 weight section extent still more preferably, and is usually 15 – 50 weight section (especially 20 – 40 weight section) extent. If many [if there are few additions of a core shell polymer, the shock resistance of a polyacetal resin constituent may not be improved so much, and /too], the rigidity and thermal resistance of a polyacetal resin constituent may be spoiled.

[0043] In a desirable core shell polymer, the anion of isolation is not detected substantially. The core shell polymer by which the anion of isolation is not detected substantially means the core shell polymer which is extent with which an anion is not detected by the qualitative test of the usual anion. As the measuring method, weighing capacity of the 5g (core shell polymer) of the samples is carried out to a flask, 20ml of ion exchange water is added, and it agitates with a magnetic stirrer for 3 hours. For example, subsequently Divide into two the filtrate filtered through the No.5C filter paper, and 0.5ml of barium chloride water solutions is added to one side 1%. After performing the approach (qualitative test of sulfate ion) of carrying out comparison observation of the generating of muddiness, and same processing, it replaces with a barium chloride water solution 1% 0.1-N silver-nitrate water solution is added, and existence of an anion can be checked by the approach (qualitative test of halogen ion) of carrying out comparison observation of the generating of muddiness. A desirable core shell polymer is a core shell polymer in which these anions do not exist at all.

[0044] In addition, although a core shell polymer can be obtained by carrying out the polymerization of the monomer according to a multistage emulsion polymerization under existence of various emulsifiers, such as an anionic surface active agent, a cationic surface active agent, and the Nonion nature surface active agent, it may have an adverse effect on the stability of polyacetal resin depending on the class of emulsifier. Therefore, it is advantageous to use the core shell polymer by which the emulsion polymerization was carried out under existence of the Nonion nature surfactant as an emulsifier. As an Nonion nature surfactant, you may be any of a low-molecular-weight surfactant, an oligomer mold surfactant, and a high molecular surface active agent. In the Nonion nature surface active agent, for example, polyoxyethylene alkyl phenyl ether (polyoxyethylene nonylphenyl ether etc.), polyoxyethylene long-chain alkyl ether (polyoxyethylene stearyl ether —) the

polyoxyethylene lauryl ether etc. — etc. — an ether mold surfactant — Ester mold surfactants, such as polyoxyethylene higher-fatty-acid ester (polyoxyethylene monostearate etc.), Block copolymers, such as sorbitan ester mold surface active agents, such as polyoxyethylene sorbitan higher-fatty-acid ester (polyoxyethylene sorbitan monolaurate etc.), and a polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymer, etc. are mentioned. these surfactants — a kind — or two or more sorts can be used, combining. In addition, the Nonion nature surfactant may be used combining an anionic surfactant, as long as it is the range which does not spoil the stability of polyacetal resin.

[0045] The amount of the surfactant used can be suitably chosen in the range which does not spoil the stability of an emulsion polymerization etc., for example, can be chosen from about 0.1 – 10% of the weight of the range to the monomer whole quantity.

[0046] Furthermore, as a polymerization initiator in an emulsion polymerization, although persulfate, such as potassium persulfate and ammonium persulfate, may be used, in order to raise the stability of polyacetal resin, it is advantageous to use azo system polymerization initiators, such as peroxides [, such as the polymerization initiator which can control installation of an anion component to a core shell polymer, for example, a hydrogen peroxide, a cumene hydroperoxide, and diisopropylbenzene hydroperoxide,], azobisisobutyronitril, 2,2'-azobis-isobutyrate-dimethyl, 2, and 2'-azobis (2-amino propane) dihydrochloride. In addition, a polymerization initiator may be a redox system polymerization initiator which consisted of said polymerization initiators and reducing agents.

[0047] In order to improve the hinge property of polyacetal resin and a core shell polymer, as for a core shell polymer, it is desirable that a high-class saturated fatty acid amide, especially a saturated fatty acid bis-amide are included as lubricant. A saturated fatty acid bis-amide can be expressed with the following type.

[0048] $R1-a-CONH-R2-NHCO-R1b$ (the inside of a formula, R1a, and R1b are the same — or it differs, the aliphatic series alkyl group of carbon numbers 10–26, a permutation alkyl group, an aryl group, and a permutation aryl group are shown, and R2 shows the divalent hydrocarbon group of carbon numbers 1–12) Said R1a and R1b are aliphatic series alkyl groups which constitute saturated fatty acid, and can usually illustrate undecanoic acid, a lauric acid, a tridecane acid, a myristic acid, a pentadecane acid, a palmitic acid, margaric acid, stearin acid, a nonadecane acid, arachidic acid, behenic acid, a lignoceric acid, a cerotic acid, etc as saturated fatty acid. C12–22 saturation higher fatty acids, such as stearin acid, are contained in desirable saturated fatty acid. R2 is alkylene groups, such as methylene, ethylene, trimethylene, tetramethylen, pentamethylene, and a hexamethylene radical, and a methylene group and its ethylene are usually desirable. Methylenebis stearin acid AMAIDO and ethylene bis-stearin acid AMAIDO are contained in a desirable saturated fatty acid bis-amide.

[0049] the amount of the fatty-acid amide (especially fatty-acid bis-amide) used — the core shell polymer 100 weight section — receiving — 0.3 – 5 weight section — desirable — 1 – 5 weight section — it is 2 – 4 weight section extent especially.

[0050] [— an inhibitor —] — formaldehyde — an inhibitor — inside — a urea — a derivative — ***** — for example — an alkyl group — etc. — a substituent — having permuted — N — a permutation — a urea — [— for example, — N — methyl — the body — N — ethyl — the body — etc. — N — C — one — six — alkyl — the body — alkylene — diurea (for example, C1–6 alkylene diurea, such as methylene diurea etc.) — etc. —] — a urea — a condensation product — etc. — mentioning — having . A urea condensation product may be non-annular, or may be annular, and the dimers (for example, biuret, BIUREA, etc.) of a urea, the polymer of a urea, the condensation product of a urea and an aldehyde compound, etc. are contained in an un-annular condensation product. As this condensation product, a condensation product with one to C6 aldehyde, for example, the un-annular condensation product of a urea and isobutyraldehyde, the un-annular condensation product of ureas (iso butylidene diurea etc.) and formaldehyde, etc. are mentioned. In the un-annular condensation product of said urea and formaldehyde, 1 or two or more urea units may condense, and the urea unit of an individual (n+1) may condense through n methylene chains (n is one or more integers). Said un-annular condensation product is independent, or is combined two or more sorts and can be used as mixture. This mixture is marketed from Mitsui Chemicals, Inc. as for example, Holum nitrogen (mixture, such as methylene diurea, dimethylene TORIUREA, and trimethylene tetra-urea). Moreover, a urea derivative may be a urea-resin. A urea derivative is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0051] Ureido derivatives (for example, mono-ureido and diureide, or those derivatives etc.) are contained in a desirable urea derivative. Furthermore, un-annular ureido or annular ureido is contained in a urea derivative.

[0052] as un-annular mono-ureido — ureido acid [of C2–6 dicarboxylic acid] [— for example carboxylic-acid

[which has], these derivatives (for example, acid amide of ureido acid), or ureido radicals, such as ureido acid (oxaluric acid) of oxalic acid, and ureido acid (MARONURU acid) of a malonic acid, — for example Ureido radical content C1-6 monocarboxylic acid, such as a UREIDOGI acid and an ureido acetic acid, Carbamide radical content C2-6 dicarboxylic-acid [, such as ureidosuccinic acid (carbamoylaspartic acid),], Or these carbamide radical content acid amides (an allophanic-acid anilide, allophanic-acid amide, etc.), carbamide radical content ester (allophanic-acid ester etc.), etc. can be illustrated. As un-annular diureide, the diureide [for example, the diureide (allantoic acid) of an acetic acid etc.] of C2-6 carboxylic acid etc. can be illustrated.

[0053] As annular mono-ureido, the annular condensation product of a urea and an acetaldehyde, allantoin (for example, clo dust DIN diurea etc.), these derivatives, etc. are mentioned.

[0054] Mono-ureido or diureide, especially an annular ureido derivative Moreover, a metal salt, For example, an alkali-metal salt (periodic-table 1A group metal salts, such as Li, Na, and K), An alkaline-earth-metal salt (periodic-table 2A group metal salts, such as Mg, calcium, Sr, and Ba), A periodic-table 1B group metal salt (salt with Cu, Ag, etc.), a periodic-table 2B group metal salt (salt with Zn etc.), Metal salts (metal salt of 1 - tetravalent extent), such as a periodic-table 3B group metal salt (salt with aluminum, Ga, In, etc.), a periodic-table 4B group metal salt (salt with Sn, Pb, etc.), and a periodic-table 8 group metal salt (salt with Fe, Co, nickel, Pd, Pt, etc.), may be formed.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26705

(P2000-26705A)

(43) 公開日 平成12年 1 月 25 日 (2000. 1. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 59/00		C 0 8 L 59/00	
C 0 8 J 3/20	C F A	C 0 8 J 3/20	C F A Z
C 0 8 K 5/20		C 0 8 K 5/20	
5/21		5/21	
5/29		5/29	
審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-126561

(22) 出願日 平成11年 5 月 7 日 (1999. 5. 7)

(31) 優先権主張番号 特願平10-124772

(32) 優先日 平成10年 5 月 7 日 (1998. 5. 7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390006323
ポリプラスチックス株式会社
大阪府大阪市中央区安土町 2 丁目 3 番13号

(72) 発明者 原科 初彦
静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(72) 発明者 栗田 早人
静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(74) 代理人 100090686
弁理士 鯨田 充生

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂の熱安定性を改善し、ホルムアルデヒドの発生を抑制するとともに、耐衝撃性を改善する。

【解決手段】 ポリアセタール樹脂 1 0 0 重量部に対してコアシェルポリマー 1 ~ 1 0 0 重量部、抑制剤 0. 0 1 ~ 1 0 重量部程度を添加する。抑制剤は、尿素、尿素誘導体及びアミジン誘導体から選択できる。尿素誘導体には、N-置換尿素、尿素縮合体、ウレイド化合物（非環状ウレイド、環状ウレイド、又は環状ウレイドの金属塩）が含まれる。アミジン誘導体には、非環状又は非メラミン系環状アミジンなどが含まれる。ポリアセタール樹脂には、酸化防止剤、窒素含有化合物、耐候（光）安定剤などを添加してもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアセタール樹脂と、軟質ポリマーのコアと硬質ポリマーのシェルとを有するコアシェルポリマーと、尿素又はその誘導体及びアミジン誘導体から選択される少なくとも 1 種の抑制剤とで構成されているポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 2】 コアシェルポリマーが、実質的に遊離のアニオンを含まないコアシェルポリマーである請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 3】 コアシェルポリマーが、ノニオン性界面活性剤の存在下で乳化重合されたコアシェルポリマーである請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 4】 コアシェルポリマーが、飽和脂肪酸ビスアミドを含む請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 5】 尿素誘導体が、モノ N-置換尿素又は尿素縮合体である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 6】 尿素誘導体が、ビウレット、ビウレア、及び尿素とアルデヒド化合物との縮合体からなる群より選択された少なくとも一種である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 7】 尿素誘導体が、尿素と C₁₋₆ アルデヒドとの縮合体である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 8】 尿素誘導体が、モノウレイド、又はジウレイドである請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 9】 尿素誘導体が、非環状ウレイド又は環状ウレイドである請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 10】 尿素誘導体が、ジカルボン酸のウレイド、 α -オキシ酸のウレイド、 β -アルデヒド酸のウレイド、ウレイド酸、アラントイン及びその誘導体からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 11】 尿素誘導体が、モノ又はジウレイドと金属との塩である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 12】 尿素誘導体が、モノ又はジウレイドと、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表 1 B 族金属、周期表 2 B 族金属、周期表 3 B 族金属、周期表 4 B 族金属、及び周期表 8 族金属からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属との塩である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 13】 尿素誘導体が、アラントイン又はアラントインと金属との塩である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 14】 尿素誘導体が、アラントインジヒドロキシアルミニウムである請求項 1 記載のポリアセタール

樹脂組成物。

【請求項 15】 アミジン誘導体が、クレアチニン又はその誘導体である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 16】 ポリアセタール樹脂 100 重量部に対して、コアシェルポリマー 1~100 重量部、抑制剤 0.01~10 重量部を含む請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 17】 さらに、窒素含有化合物を含む請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 18】 請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物で構成されたポリアセタール樹脂成形品。

【請求項 19】 成形品が、自動車部品、電気・電子部品、建材・配管部品、生活・化粧品用部品および医用部品から選択される少なくとも 1 種である請求項 18 記載のポリアセタール樹脂成形品。

【請求項 20】 (1) 温度 80℃で 24 時間密閉空間で保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積 1 cm² 当たり 1.5 μ g 以下、又は (2) 温度 60℃、飽和湿度の密閉空間で 3 時間保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積 1 cm² 当たり 2.5 μ g 以下である請求項 18 記載のポリアセタール樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ホルムアルデヒド発生量が著しく抑制され、耐衝撃性に優れたポリアセタール樹脂組成物及び前記樹脂組成物で成形したポリアセタール樹脂成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性及び成形性に優れているため、自動車部品、電気・電子機器部品、その他の精密機械部品、建材・配管部材、生活・化粧用部品、医用部品などの分野において広く利用されている。しかし、用途の拡大、多様化に伴い、その品質に対する要求はより高度化する傾向を示している。

【0003】ポリアセタール樹脂に要求される特性として、押出又は成形工程などの加工工程において機械的強度が低下しないこと、金型への付着物（モールドデポジット）が発生しないこと、長期加熱条件下（ヒートエージング）において機械的物性が低下しないこと、成形品のシルバーストリークやボイドなどの成形不良が生じないことなどが挙げられる。これらの現象の重要な因子の 1 つに加熱時のポリマーの分解が挙げられる。特に、ポリアセタール樹脂は、その化学構造から本質的に、加熱酸化雰囲気下、酸性やアルカリ性条件下では容易に分解されやすい。そのため、ポリアセタール樹脂の本質的な課題として、熱安定性が高く、成型加工過程又は成形品からのホルムアルデヒドの発生を抑制することが挙げら

10

20

30

40

50

れる。ホルムアルデヒドは化学的に活性であり、酸化によりギ酸となり耐熱性に悪影響を及ぼしたり、電気・電子機器の部品などに用いると、金属製接点部品が腐蝕したり有機化合物の付着により変色し、接点不良を生じる。さらに、ホルムアルデヒド自体が、部品組立工程での作業環境や最終製品の使用周辺の生活環境を汚染する。

【0004】化学的に活性な末端を安定化するため、ホモポリマーについては、重合体の末端をアセチル化などによりエステル化する方法、コポリマーについては、重合時にトリオキサンと環状エーテル、環状ホルマールなどの隣接炭素結合を有するモノマーとを共重合した後、不安定な末端部分を分解除去して不活性な安定末端とする方法などが知られている。しかし、加熱時にはポリマーの主鎖部分での解裂分解も起こり、その防止には、上記処理のみでは対処できず、実用的には酸化防止剤及びその他の安定剤の添加が必須とされている。

【0005】しかし、これら安定剤を配合しても、ポリアセタール樹脂の分解を完全に抑制することは困難であり、実際には組成物を調製するための押出や成形工程での熔融加工の際、押出機や成形機のシリンダー内で熱や酸素の作用を受け、主鎖の分解や充分に安定化されていない末端からホルムアルデヒドが発生し、押出成形加工時に作業環境を悪化させる。また、長時間にわたり成形を行なうと、金型に微粉状物、タール状物が付着し（モールドデポジット）、作業効率を低下させるとともに、成形品の表面状態を低下させる最大要因の1つとなっている。さらに、ポリマー分解により機械的強度の低下、樹脂の変色が生じる。このような点から、ポリアセタール樹脂については、より効果的な安定化処方を求めて多大な努力が続けられている。

【0006】ポリアセタール樹脂に添加される酸化防止剤としては、立体障害を有するフェノール化合物（ヒンダードフェノール）、立体障害を有するアミン化合物（ヒンダードアミン）が知られており、その他の安定剤として、メラミン誘導体、アミジン化合物、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物、有機又は無機酸塩などが使用されている。また、通常、酸化防止剤は他の安定化剤と組み合わせて用いられる。

【0007】特開平6-136234号公報には、ポリアセタール樹脂に、酸化防止剤、耐候（光）安定剤、及びその他の安定剤としてメラミン-ホルムアルデヒド重縮合物を添加することにより、耐候（光）性、熱安定性、及び成形性を改善することが提案されている。

【0008】しかし、このような添加剤を用いても、ポリアセタール樹脂に対して高い安定性を付与することは困難である。

【0009】さらに、自動車部品などの成形品において要求される特性、例えば、広い温度範囲で高度の耐衝撃性を付与するため、ポリアセタール樹脂に熱可塑性ポリ

ウレタンを添加することが提案されている（特開昭59-145243号公報、特開昭61-19652号公報）。しかし、ポリアセタール樹脂とポリウレタンとの密着性が十分でないため、成形品のウェルド部の伸度が低下したり、成形品表面で剥離が生じ、成形品の外観を損なう。

【0010】特開平7-268180号公報には、ポリアセタール樹脂と、コアシェルポリマーと、酸化防止剤と、温水に不溶であり、かつジメチルスルホキシドに可溶なメラミン-ホルムアルデヒド縮合体とで構成されたポリオキシメチレン組成物が開示されている。しかし、この樹脂組成物でもホルムアルデヒドの発生を有効かつ顕著に抑制することが困難である。そのため、耐衝撃性を高いレベルに維持しながら、ポリアセタール樹脂の安定性（特に熱安定性）を改善させることが困難である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ポリアセタール樹脂に高い耐衝撃性および熱安定性（特に成形加工時の熔融安定性）を付与できる樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、少量の添加でホルムアルデヒドの生成を著しく抑制でき、作業環境を改善できるポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

【0013】本発明のさらに他の目的は、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制して、金型への分解物などの付着、成形品からの分解物の浸出や成形品の熱劣化を抑制できるとともに、成形性の耐衝撃性を改善できるポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するため、ポリアセタール樹脂の安定性および耐衝撃性の改善について鋭意検討した結果、コアシェルポリマーと、尿素又はその誘導体あるいはアミジン誘導体とを組み合わせると、高いレベルに耐衝撃性を維持しつつ、ポリアセタール樹脂を広い温度範囲で安定化できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0015】すなわち、本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂と、軟質ポリマーのコアと硬質ポリマーのシェルとを有するコアシェルポリマーと、尿素又はその誘導体及びアミジン誘導体から選択される少なくとも1種の抑制剤（ホルムアルデヒドの生成に対する抑制剤）とで構成されている。

【0016】前記コアシェルポリマーには、実質的に遊離のアニオンを含まないコアシェルポリマー（例えば、ノニオン性界面活性剤の存在下で乳化重合されたコアシェルポリマーなど）が含まれ、コアシェルポリマーは、高級飽和脂肪酸アミド（例えば、飽和脂肪酸ビスアミ

10

20

30

40

50

ド)を含んでいてもよい。

【0017】前記尿素誘導体には、N-置換尿素、尿素縮合体、モノウレイド及びジウレイドなどが含まれ、非環状又は環状ウレイド誘導体、及びそれらの金属塩などであってもよい。樹脂に含まれる添加剤は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、コアシェルポリマー1~100重量部、抑制剤0.01~10重量部程度である。

【0018】さらに、本発明には、前記ポリアセタール樹脂組成物で構成された成形品も含まれる。

【0019】なお、本明細書において、「尿素誘導体」とは、N-置換尿素、尿素縮合体、非環状又は環状ウレイド誘導体及び環状ウレイドの金属塩なども含む意味に用いる。また、「アミジン誘導体」とは、 $RC(NH_2)=NH$ (Rは、アルキル基などの置換基)の構造を有する化合物を総称し、非環状アミジン及び非メラミン系環状アミジンも含む意味に用いる。また、「抑制剤」以外の窒素含有化合物を単に「窒素含有化合物」という。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂、コアシェルポリマー、並びに尿素又はその誘導体及びアミジン誘導体から選択される少なくとも1種のホルムアルデヒド抑制剤で構成されている。

【0021】〔ポリアセタール樹脂〕ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン基($-CH_2O-$)を主たる構成単位とする高分子化合物であり、ポリアセタールホモポリマー(例えば、米国デュボン社製、商品名「デルリン」、旭化成(株)製、商品名「テナック4010」など)、オキシメチレン基以外に他のコモノマー単位を含有するポリアセタールコポリマー(例えば、ポリプラスチックス(株)製、商品名「ジュラコン」など)が含まれる。コポリマーにおいて、コモノマー単位には、炭素数2~6程度(好ましくは炭素数2~4程度)のオキシアルキレン単位(例えば、オキシエチレン基($-CH_2CH_2O-$))、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など)が含まれる。コモノマー単位の含有量は、少量、例えば、ポリアセタール樹脂全体に対して、0.01~20モル%、好ましくは0.03~10モル%(例えば、0.05~5モル%)、さらに好ましくは0.1~5モル%程度の範囲から選択できる。

【0022】ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタール樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸又はそれらの無水物とのエステル化などにより安定化

してもよい。ポリアセタールの重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、熔融成形可能であればよい。

【0023】前記ポリアセタール樹脂は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、トリオキサン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキサラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマールなどの環状エーテルや環状ホルマールを重合することにより製造できる。

10 【0024】本発明の特色は、コアシェルポリマーと抑制剤とを組み合わせることで添加することにより、ポリアセタール樹脂の耐衝撃性を大きく改善するとともに、熱安定性、及び加工安定性を向上させ、ホルムアルデヒドの発生を著しく抑制する点にある。前記抑制剤を用いると、従来の安定剤をはるかに凌駕する安定化効果が発現し、熱安定性及び加工性に優れたポリアセタール樹脂組成物が得られる。

20 【0025】〔コアシェルポリマー〕コアシェルポリマーは、軟質ポリマー(ゴム状ポリマー、ゴム弾性体)又は軟質ポリマー相のコアと、最外層に硬質ポリマー(ガラス状ポリマー)のシェルとを備えたポリマーであり、モノマー、界面活性剤、重合開始剤および水を用いる慣用の方法により製造できる。また、コアシェルポリマーとしては市販品も使用でき、市販品としては、例えば、ローム・アンド・ハース社製の商品名「アクリロイドKM330」および「KM653」、呉羽化学(株)製の「パラロイドKCA-102」および「KCA-301」、武田薬品工業(株)製の「スタフィロイドPO-0270」「PO-0143」および「PO-0135」、鐘淵化学工業(株)の「カネエースFM」、三菱レイヨン(株)製の「メタブレンC-102」,「E-901」,「W-800」,「S-2001」などが例示できる。

【0026】コアシェルポリマーは、通常、シード乳化重合法、例えば、先行する段階で生成した重合体を後続する段階の重合体で順次被覆するような連続した多段乳化重合法によって得られる。コアシェルポリマーのコア相とシェル相との間には、後述する中間相を形成してもよい。

40 【0027】このようなシード乳化重合法によるコアシェルポリマーの製造については、特開平3-14856号公報、特開平5-271361号公報、特開平9-95589号公報、特開平9-310005号公報などを参照できる。

【0028】多段乳化重合において、第一段目の重合は軟質又はゴム状ポリマーを形成する反応であり、軟質又はゴム状ポリマーを構成するモノマーとしては、ゴム弾性体を形成する種々の重合性モノマー、例えば、ガラス転移温度-30℃以下(例えば、-40℃~-100℃程度)のゴム弾性体を形成する重合性モノマーが使用で

き、共役ジエン、アルキル基の炭素数 2~8 のアルキルアクリレート又はそれら混合物などが挙げられる。共役ジエンとして、例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどが挙げられ、特にブタジエンが好ましい。アルキル基の炭素数 2~8 のアルキルアクリレートとしては、例えば、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどが挙げられ、特にエチルアクリレート、ブチルアクリレートが好ましく用いられる。

【0029】第一段目の重合においては、共役ジエン及びアルキルアクリレートなどと共重合可能なモノマー、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル、芳香族ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル、シアン化ビニリデン、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレートなどのアルキルメタクリレートなどを共重合させてもよい。

【0030】コアを形成するための第一段目の重合において、モノマーが共役ジエンを含まない場合や共役ジエンを含んでも全モノマー量の 20 重量%以下である場合には、架橋性モノマー及びグラフト化モノマーを少量用いることにより、高い耐衝撃性を達成できる。

【0031】架橋性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼンなどの芳香族ジビニルモノマー、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、オリゴエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどのアルカンポリオールポリ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの架橋性モノマーは単独で又は二種以上混合して使用できる。好ましい架橋性モノマーには、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレートなどが含まれる。グラフト化モノマーとして、例えば、アリル(メタ)アクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネートなどの不飽和カルボン酸アリルエステルなどが挙げられ、アリルメタクリレートが好ましく用いられる。このような架橋性モノマー及びグラフト化モノマーは、それぞれコアを構成する全モノマー量に対して、例えば、0~5 重量%、好ましくは 0.1~2 重量%程度の範囲で用いられる。

【0032】最外層のシェルは硬質又はガラス状ポリマーで形成されており、ガラス状ポリマーのガラス転移温度は、例えば、40℃以上(例えば、50~120℃程度)、好ましくは 60℃以上(例えば、70~120℃程度)である。ガラス状ポリマーを構成するモノマーと

しては、前記ガラス転移温度のポリマーを形成する硬質モノマー、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレートなどの C₁₋₄アルキルメタクリレートと、これらのメタクリレートと共重合可能なモノマーが挙げられる。C₁₋₄アルキルメタクリレートのうちメチルメタクリレートが好ましい。C₁₋₄アルキルメタクリレートと共重合可能なモノマーとしては、例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアルキルアクリレート、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル、芳香族ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル、シアン化ビニリデンなどのビニルモノマーが挙げられる。好ましい共重合可能なモノマーには、エチルアクリレート、スチレン、アクリロニトリルなどが含まれる。これらのモノマーは C₁₋₄アルキルメタクリレート(メチルメタクリレートなど)単独又は C₁₋₄アルキルメタクリレート(メチルメタクリレートなど)と共重合可能なモノマーとの混合物として用いられる。

【0033】本発明のポリアセタール樹脂組成物において、コアシェルポリマーのシェルにカルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、アミド基、ヒドロキシル基などの官能基を導入することにより、ポリアセタールおよびコアシェルポリマーの特性を有効に発現できる。シェルへのこれらの官能基の導入は、前記シェルを構成するモノマーと前記官能基を有する重合性モノマーとの共重合や生成したポリマーの処理により行なうことができる。

【0034】カルボキシル基を有する重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、不飽和ジカルボン酸が例示される。この不飽和ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、アコニット酸、メチルマロン酸などが挙げられ、イタコン酸などが好ましい。

【0035】酸無水物基の導入は、不飽和ジカルボン酸残基を共重合によりシェルに導入したコアシェルポリマーを、不活性ガス雰囲気下での加熱乾燥、押出し機を通す加熱処理、脱水剤の使用などの種々の方法により脱水処理し、カルボキシル基の少なくとも一部を酸無水物基に変換することにより行なうことができる。

【0036】エポキシ基を有する重合性モノマーとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートなどが挙げられ、グリシジルメタクリレートをを用いる場合が多い。

【0037】ヒドロキシル基を有する重合性モノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられ、好ましくはヒドロキシエチルメタクリレートなどが用いられる。

【0038】官能基を有する重合性モノマーの使用量

10

20

30

40

50

は、シェルを構成するモノマー全体に対して、例えば、0.1～20重量%、好ましくは0.5～15重量%、さらに好ましくは1～10重量%程度である。

【0039】コアとシェルとの割合は、耐衝撃性を損わない範囲で選択でき、例えば、コア/シェル=40/60～95/5（重量%）、好ましくは50/50～90/10（重量%）、さらに好ましくは60/40～80/20（重量%）程度である。

【0040】前記コアシェルポリマーにおいて、コアとシェルとの間には、中間相が存在していてもよい。中間相は、種々の重合性化合物、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの官能基を有する重合性モノマー、メチルメタクリレートなどのガラス状ポリマーを形成する重合性モノマー、ブチルアクリレートなどのゴム状ポリマーを形成する重合性モノマーなどを、シード多段乳化重合の適当な段階で重合することにより形成できる。中間相は所望のコアシェルポリマーの特性に応じて種々選択することができ、中間相を形成する重合性モノマーの割合も、重合性モノマーに応じて適宜選択でき、例えば、コアシェルポリマーを構成するモノマー全体の1～50重量%、好ましくは5～30重量%程度である。なお、中間相がガラス状ポリマーである場合には、中間相はシェルの一部と見なすことができ、中間相がゴム状ポリマーである場合には、コアの一部と見なすことができる。

【0041】このような中間相を有するコアシェルポリマーの構造は、例えば、コアとシェルの間に層が介在する多層構造や、中間相がコア中に粒子状で分散しているサラミ構造であってもよい。サラミ構造を有するコアシェルポリマーにおいては、更に極端な場合は、分散する中間相がコアの中心部において芯を形成していることもある。このような構造のコアシェルポリマーは、スチレンに代表される芳香族ビニルモノマーを中間相の構成モノマーとして使用した場合に生成することがある。中間相を有するコアシェルポリマーを用いると、耐衝撃性に加えて、曲げ弾性率、熱変形温度や外観（光沢の抑制、屈折率変化による色調の変化）が改善される場合がある。

【0042】コアシェルポリマーの割合は、耐衝撃性を改善でき、かつポリアセタール樹脂の特性を損なわない範囲で選択でき、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、1～100重量部、好ましくは5～75重量部、さらに好ましくは10～60重量部程度であり、通常、15～50重量部（特に20～40重量部）程度である。コアシェルポリマーの添加量が少ないと、ポリアセタール樹脂組成物の耐衝撃性がさほど改善されない場合があり、多過ぎると、ポリアセタール樹脂組成物の剛性と耐熱性が損われる場合がある。

【0043】好ましいコアシェルポリマーでは、実質的

に遊離のアニオンが検出されない。実質的に遊離のアニオンが検出されないコアシェルポリマーとは、通常のアニオンの定性試験によってアニオンが検出されない程度のコアシェルポリマーを意味する。例えば、その測定方法として、試料（コアシェルポリマー）5gをフラスコに秤量し、イオン交換水20mlを加え、マグネチックスターラーで3時間攪拌し、次いで、No. 5C濾紙で濾過した濾液を2分割し、一方に1%塩化バリウム水溶液0.5mlを加え、濁りの発生を比較観察する方法（硫酸イオンの定性試験）、同様の処理を行った後、1%塩化バリウム水溶液に代えて0.1N硝酸銀水溶液を添加し、濁りの発生を比較観察する方法（ハロゲンイオンの定性試験）によりアニオンの存在を確認できる。好ましいコアシェルポリマーは、これらのアニオンが全く存在しないコアシェルポリマーである。

【0044】なお、コアシェルポリマーは、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤などの種々の乳化剤の存在下、モノマーを多段乳化重合により重合することにより得ることができるが、乳化剤の種類によっては、ポリアセタール樹脂の安定性に悪影響を及ぼす場合がある。そのため、乳化剤としてノニオン性界面活性剤の存在下で乳化重合されたコアシェルポリマーを用いるのが有利である。ノニオン性界面活性剤としては、低分子量界面活性剤、オリゴマー型界面活性剤や、高分子界面活性剤のいずれであってもよい。ノニオン性界面活性剤には、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなど）、ポリオキシエチレン長鎖アルキルエーテル（ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなど）などのエーテル型界面活性剤、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル（ポリオキシエチレンモノステアレートなど）などのエステル型界面活性剤、ポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル（ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートなど）などのソルビタンエステル型界面活性剤、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーなどのブロックコポリマーなどが挙げられる。これらの界面活性剤は一種又は二種以上組み合わせ使用できる。なお、ノニオン性界面活性剤は、ポリアセタール樹脂の安定性を損わない範囲であれば、アニオン性界面活性剤と組み合わせ使用してもよい。

【0045】界面活性剤の使用量は、乳化重合の安定性などを損わない範囲で適当に選択でき、例えば、モノマー全量に対して0.1～10重量%程度の範囲から選択できる。

【0046】さらに、乳化重合における重合開始剤として、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩を用いてもよいが、ポリアセタール樹脂の安定性を高めるためには、コアシェルポリマーに対してアニオン成分の導入を抑制できる重合開始剤、例えば、過

酸化水素、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイドなどの過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩などのアゾ系重合開始剤を用いるのが有利である。なお、重合開始剤は、前記重合開始剤と還元剤とで構成されたレドックス系重合開始剤であってもよい。

【0047】ポリアセタール樹脂およびコアシェルポリマーのヒンジ特性を改善するため、コアシェルポリマーは、滑剤として高級飽和脂肪酸アミド、特に飽和脂肪酸ビスアミドを含むのが好ましい。飽和脂肪酸ビスアミドは、下記式で表すことができる。



(式中、 R^{1a} および R^{1b} は、同一又は異なって、炭素数10~26の脂肪族アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を示し、 R^2 は炭素数1~12の2価の炭化水素基を示す)

前記 R^{1a} および R^{1b} は、通常、飽和脂肪酸を構成する脂肪族アルキル基であり、飽和脂肪酸としては、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸などが例示できる。好ましい飽和脂肪酸には、ステアリン酸などの C_{12-22} 飽和高级脂肪酸が含まれる。 R^2 は、通常、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基などのアルキレン基であり、メチレン基やエチレン基が好ましい。好ましい飽和脂肪酸ビスアミドには、メチレンビスステアリン酸アמיד、エチレンビスステアリン酸アמידが含まれる。

【0049】脂肪酸アミド(特に脂肪酸ビスアミド)の使用量は、コアシェルポリマー100重量部に対して0.3~5重量部、好ましくは1~5重量部、特に2~4重量部程度である。

【0050】〔抑制剤〕ホルムアルデヒド抑制剤のうち、尿素誘導体としては、例えば、アルキル基などの置換基が置換したN-置換尿素〔例えば、N-メチル体、N-エチル体などのN- C_{1-6} アルキル体、アルキレンジウレア(例えば、メチレンジウレアなどの C_{1-6} アルキレンジウレアなど)など〕、尿素縮合体などが挙げられる。尿素縮合体は、非環状であっても、環状であってもよく、非環状縮合体には、例えば、尿素有二量体(例えば、ビウレット、ビウレアなど)、尿素有多量体、尿素とアルデヒド化合物との縮合体などが含まれる。この縮合体としては、 C_{1-6} アルデヒドとの縮合体、例えば、尿素とイソブチルアルデヒドとの非環状縮合体(イソブチリデンジウレアなど)、尿素とホルムアルデヒドとの非環状縮合体などが挙げられる。前記尿素とホルムアルデヒドとの非環状縮合体では、1又は複数の尿素単

位が縮合していてもよく、n個のメチレン鎖を介して(n+1)個の尿素単位が縮合していてもよい(nは1以上の整数である)。前記非環状縮合体は単独で又は二種以上組合せて混合物として使用できる。この混合物は、例えば、ホルム窒素(メチレンジウレア、ジメチレントリウレア、トリメチレントトラウレアなどの混合物)として三井化学(株)より市販されている。また、尿素誘導体は、尿素樹脂であってもよい。尿素誘導体は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

10 【0051】好ましい尿素誘導体には、ウレイド誘導体(例えば、モノウレイド及びジウレイド、又はそれらの誘導体など)が含まれる。さらに、尿素誘導体には、非環状ウレイド又は環状ウレイドが含まれる。

【0052】非環状モノウレイドとしては、 C_{2-6} ジカルボン酸のウレイド酸〔例えば、シュウ酸のウレイド酸(オキサリル酸)、マロン酸のウレイド酸(マロニル酸)など〕又はこれらの誘導体(例えば、ウレイド酸の酸アミド)、あるいはウレイド基を有するカルボン酸〔例えば、ウレイドギ酸、ウレイド酢酸などのウレイド基含有 C_{1-6} モノカルボン酸、ウレイドコハク酸(カルバミルアスパラギン酸)などのカルバミド基含有 C_{2-6} ジカルボン酸〕、又はこれらのカルバミド基含有酸アミド(アロファン酸アニリド、アロファン酸アミドなど)及びカルバミド基含有エステル(アロファン酸エステルなど)などが例示できる。非環状ジウレイドとしては、 C_{2-6} カルボン酸のジウレイド〔例えば、酢酸のジウレイド(アラントイン酸)など〕などが例示できる。

30 【0053】環状モノウレイドとしては、尿素とアセトアルデヒドとの環状縮合体(例えば、クロチリデンジウレアなど)、アラントイン、及びこれらの誘導体などが挙げられる。

【0054】また、モノウレイド又はジウレイド、特に環状ウレイド誘導体は金属塩、例えば、アルカリ金属塩(Li, Na, Kなどの周期表1A族金属塩)、アルカリ土類金属塩(Mg, Ca, Sr, Baなどの周期表2A族金属塩)、周期表1B族金属塩(Cu, Agなどとの塩)、周期表2B族金属塩(Znなどとの塩)、周期表3B族金属塩(Al, Ga, Inなどとの塩)、周期表4B族金属塩(Sn, Pbなどとの塩)、周期表8族金属塩(Fe, Co, Ni, Pd, Ptなどとの塩)などの金属塩(1~4価程度の金属塩)を形成してもよい。

40 【0055】特に好ましい環状ウレイド誘導体には、アラントイン及びその誘導体が挙げられ、アラントイン誘導体については成書「DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUND S Vol.1, p60(1965 EYRE & SPOTTISWOODE-PUBLISHER S-LTD)」を参照できる。アラントイン誘導体としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基などの各種の置換基が置換した置換アラントイン誘導体(例えば、1-メチル体、3-メチル体、3-エチル

体、5-メチル体、1, 3-ジメチル体、1, 6-ジメチル体、1, 8-ジメチル体、3, 8-ジメチル体、1, 3, 6-トリメチル体、1, 3, 8-トリメチル体などのモノ、ジまたはトリ-C₁₋₄アルキル置換体、5-フェニル体などのアリール置換体など)、また、その金属塩〔アルカリ金属塩(周期表1A属金属塩)、アルカリ土類金属塩(周期表2A属金属塩)、周期表1B属金属との塩、周期表2B属金属との塩、周期表3B属金属との塩、周期表4B属金属との塩、周期表8属金属との塩など〕、アラントインとアルデヒド化合物との反応生成物〔例えば、アラントインホルムアルデヒド付加体又はそのアルコール変性体(アルコキシメチル体など)など〕、アラントインと窒素含有化合物(アミノ基又はイミノ基含有化合物など)との反応生成物〔例えば、2-ピロリドン-5-カルボン酸塩との化合物(塩、分子化合物(錯体)など)、アラントインとイミダゾール化合物との化合物(塩、分子化合物(錯体)など)〕、有機酸塩なども使用できる。アラントインの金属塩の具体例としては、アラントインジヒドロキシアルミニウム、アラントインクロロヒドロキシアルミニウムなどが例示でき、アミノ基又はイミノ基含有化合物との反応生成物としては、アラントインソジウム-d1ピロリドンカルボキシレートなどが例示できる。

【0056】アラントインと2-ピロリドン-5-カルボン酸塩との化合物については、特開昭51-36453号公報を参照でき、アラントインと塩基性アミノ酸との反応生成物については、特開昭52-102412号公報、特開昭52-25771号公報、特開昭52-25772号公報、特開昭52-31072号公報、特開昭51-19771号公報などを参照できる。アラントインとイミダゾール化合物との化合物については、特開昭57-118569号公報などを参照できる。アラントイン及びその誘導体の立体構造は特に制限されず、d体、l体及びd1体のいずれであってもよい。これらのアラントイン及びその誘導体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0057】アミジン誘導体には、RC(=NH)NH₂(Rは、水素原子、アルキル基、アシル基を示す。)で表わされる構成単位を含むアミジン及びその誘導体が含まれる。アミジン誘導体の構造は、非環状であってもよく、非メラミン系の環状アミジンであってもよい。さらに、アミジン誘導体には、前記Rがアミノ基であるグアニジン類(グアニジン又はその誘導体)も含まれ、グアニジン類についても、その構造は、非環状であっても、環状であってもよい。非環状アミジンには、例えば、アミジン又はその誘導体などが含まれる。好ましいアミジン類は、グアニジン類であり、非環状グアニジンには、例えば、グリコシアミン、グアノリン、クレアチン、又はそれらの誘導体などが含まれる。

【0058】好ましいグアニジン類は、環状グアニジン

類である。環状グアニジンは、-R₁NC(=NH)NR₂-(R₁及びR₂は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアシル基を示す。)を環の構成単位として含んでいればよく、特に環のサイズには影響されないが、5員環又は6員環化合物が好ましい。前記式中、R₁及びR₂で表わされるアルキル基としては、C₁₋₄アルキル基、特にメチル基又はエチル基、アシル基としては、C₁₋₄アシル基、特にホルミル基、アセチル基、又はプロピオニル基などが好ましく、水素原子が特に好ましい。

【0059】好ましい環状グアニジン類には、5員環窒素含有化合物として、グリコシアミジン又はその誘導体(例えば、グリコシアミジン、チオグリコシアミジン、クレアチニン、4-メチルグリコシアミジン、4, 4-グリコシアミジンなど)、オキサリルグアニジン又はその構造と類似の環状グアニジン(例えば、オキサリルグアニジン、2, 4-ジイミノパラバン酸、2, 4, 5-トリイミノパラバン酸など)、ウラゾールの2つのオキソ基(=O)のうち、少なくとも1つのオキソ基(=O)をイミノ基(=NH)で置換した化合物(例えば、イミノウラゾール、イミノチオウラゾール、グアナジンなど)などが例示できる。好ましい6員環窒素含有化合物には、非メラミン系化合物、例えば、イソシアヌル酸イミド又はその誘導体(例えば、イソアンメリド、イソアンメリン、又はこれらのN置換体など)、マロニルグアニジン、タルトロニルグアニジンなどの環状グアニジン又はその誘導体、メソキサリルグアニジンなどの環状グアニジン化合物などが例示できる。

【0060】前記グアニジン類の中では、グリコシアミジン又はその誘導体が特に好ましい。最も好ましい環状窒素含有化合物として、グリコシアミジン類(例えば、クレアチニンなど)が挙げられる。

【0061】前記尿素又は尿素誘導体、あるいはアミジン誘導体は、抑制剤として、それ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0062】抑制剤の割合は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01~10重量部(例えば、0.01~5重量部)、好ましくは0.02~5重量部、さらに好ましくは0.03~2.5重量部程度であり、0.03~1.5重量部(例えば、0.1~1.5重量部)程度であってもホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制できる。

【0063】〔他の成分〕前記抑制剤は、それ単独であってもポリアセタール樹脂に対して顕著な安定性を付与できるが、酸化防止剤、窒素含有化合物(特に、塩基性窒素含有化合物)、アルカリ又はアルカリ土類金属(特に、有機カルボン酸金属塩、金属酸化物、金属炭酸塩などの金属無機酸塩)などを一種又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【0064】酸化防止剤には、例えば、フェノール系

10

20

30

40

50

(ヒンダードフェノール類など)、アミン系、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤などが含まれる。

【0065】フェノール系酸化防止剤には、ヒンダードフェノール類、例えば、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、n-オクタデシル-3-(4', 5'-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、ステアリル-2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート、ジステアリル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシムアミド)、3, 9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール)ブタンなどが含まれる。

【0066】アミン系酸化防止剤には、例えば、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-シクロヘキシル-1, 4-フェニレンジアミン；4, 4'-ジ(α, α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンなどが含まれる。

【0067】リン系酸化防止剤には、例えば、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル)ジトリデシルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチルフェニル)フェニルホスファイト、トリス[2-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル]ホスファイト、トリス[2, 4-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル]ホスファイト、トリス(2-シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-4-フェニルフェニル)ホスファイトなどのホスファイト；トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジフェニルビニルホスフィン、アリルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルフェニル-p-アニシルホスフィン、p-アニシルジフェニルホスフィン、p-トリルジフェニルホスフィン、ジ-p-アニシルフェニルホスフィン、ジ-p-トリルフェニルホスフィン、トリ-m-アミノフェニルホスフィン、トリ-2, 4-ジメチルフェニルホスフィン、トリ-2, 4, 6-トリメチルフェニルホスフィン、トリ-o-トリルホスフィン、トリ-m-トリルホスフィン、トリ-p-トリルホスフィン、トリ-o-アニシルホスフィン、トリ-p-アニシルホスフィン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンなどのホスフィン化合物などが含まれる。

【0068】ヒドロキノン系酸化防止剤には、例えば、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンなどが含まれ、キノリン系酸化防止剤には、例えば、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどが含まれ、イオウ系酸化防止剤には、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどが含まれる。

【0069】これらの酸化防止剤は一種又は二種以上併用することができる。

【0070】好ましい酸化防止剤には、フェノール系酸化防止剤(特に、ヒンダードフェノール類)などが含まれる。ヒンダードフェノール類の中でも、特に、ポリオール-ポリ[(分岐C₃₋₆アルキル基及びヒドロキシ基置換フェニル)プロピオネート]例えば、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC₂₋₁₀アルキレンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-分岐C₃₋₆アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]；例えば、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのジ又はトリオキシC₂₋₄アルキレンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-分岐C₃₋₆アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]；例えば、グリセリントリス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC₃₋₈アルカントリオール-ビス[3-

(3, 5-ジ-分岐 C_{3-6} アルキル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]; 例えば、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]などの C_{4-8} アルカンテトラオールテトラキス[3-(3, 5-ジ-分岐 C_{3-6} アルキル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]などが好ましい。

【0071】これらの酸化防止剤は単独で、又は二種以上使用できる。酸化防止剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~2.5重量部、特に0.1~1重量部程度の範囲から選択できる。

【0072】塩基性窒素含有化合物には、低分子化合物や高分子化合物(窒素含有樹脂)が含まれる。窒素含有低分子化合物としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの脂肪族アミン、芳香族アミン類(オートルイジン、 p -ートルイジン、 p -フェニレンジアミンなどの芳香族第2級アミン又は第3級アミン)、アミド化合物(マロンアミド、イソフタル酸ジアミドなどの多価カルボン酸アミド、 p -アミノベンズアミドなど)、ヒドラジン又はその誘導体(ヒドラジン、ヒドラゾン、多価カルボン酸ヒドラジドなどのヒドラジドなど)、ポリアミノトリアジン類(グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどのグアナミン類又はそれらの誘導体、メラミン又はその誘導体)、ウラシル又はその誘導体(ウラシル、ウリジンなど)、シトシン又はその誘導体(シトシン、シチジンなど)などが例示できる。

【0073】窒素含有樹脂としては、例えば、ホルムアルデヒドとの反応により生成するアミノ樹脂(グアナミン樹脂、メラミン樹脂、グアニジン樹脂などの縮合樹脂、フェノール-メラミン樹脂、ベンゾグアナミン-メラミン樹脂、芳香族ポリアミン-メラミン樹脂などの共縮合樹脂など)、芳香族アミン-ホルムアルデヒド樹脂(アニリン樹脂など)、ポリアミド樹脂(例えば、ナイロン3、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、ナイロン4-6、ナイロン6-10、ナイロン6-11、ナイロン6-12、ナイロン6-66-610などの単独又は共重合ポリアミド、メチロール基やアルコキシメチル基を有する置換ポリアミドなど)、ポリエステルアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルアミド、ポリアミノチオエーテル、ポリウレタンなどが例示できる。

【0074】好ましい窒素含有化合物には、ポリアミノトリアジン類(メラミン又はその誘導体)、窒素含有樹脂(メラミン樹脂などのアミノ樹脂、ポリアミド樹脂など)が含まれる。特にメラミン、アミノ樹脂(メラミン樹脂など)、ポリアミド樹脂が好ましく、アミノ樹脂、なかでも架橋アミノ樹脂が好ましい。さらには、メラミン樹脂(メラミン-ホルムアルデヒド樹脂)、特に架橋

メラミン樹脂が好ましい。

【0075】これらの窒素含有化合物は単独で又は二種以上使用でき、窒素含有化合物の使用量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~2.5重量部(特に0.1~1重量部)程度の範囲から選択できる。

【0076】アルカリ又はアルカリ土類金属化合物としては、カルボン酸とアルカリ金属(ナトリウム、カリウムなど)又はアルカリ土類金属(マグネシウム、カルシウム又はバリウムなど)との塩(カルボン酸金属塩); 水酸化物; CaO 、 MgO などの金属酸化物; $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ などの金属炭酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩やリン酸塩などの無機酸塩; アルコキシド(前記金属のメトキシド、エトキシドなど)などが例示できる。

【0077】前記カルボン酸塩を構成するカルボン酸としては、炭素数1~36程度の飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸などが使用できる。また、これらの脂肪族カルボン酸はヒドロキシル基を有していてもよい。前記飽和脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、セロプラスチン酸などの飽和 C_{1-36} モノカルボン酸や、多価カルボン酸[例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸などの飽和 C_{2-36} ジカルボン酸、トリカルバリル酸、ブタントリカルボン酸などの飽和 C_{6-36} トリカルボン酸]又はこれらのオキシ酸(例えば、乳酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシラウリン酸、ヒドロキシパルミチン酸、ヒドロキシステアリン酸、クエン酸など)などが例示できる。不飽和脂肪族カルボン酸としては、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸などの不飽和 C_{3-36} カルボン酸又はこれらのオキシ酸(例えば、プロピオール酸、ステアロール酸など)などが例示できる。

【0078】前記アルカリ又はアルカリ土類金属化合物は、単独又は二種以上組合せて使用でき、その割合は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.001~10重量部、好ましくは0.001~5重量部(特に0.001~2重量部)程度の範囲から選択できる。

【0079】前記酸化防止剤、窒素含有化合物及びアルカリ又はアルカリ土類金属化合物はそれぞれ組み合わせて使用してもよい。

【0080】本発明の樹脂組成物には、耐候(光)安定剤を添加してもよい。耐候(光)安定剤には、ベンゾトリアゾール系化合物[2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ- t -ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス

(α , α -ジメチルベンジル) フェニル] ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基含有ベンゾトリアゾール類 (例えば、ヒドロキシル基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類) など、ベンゾフェノン系化合物 [2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのヒドロキシル基含有ベンゾフェノン類など]、芳香族ベンゾエート系化合物 [p-tert-ブチルフェニルサリシレートなどのアルキルフェニルサリシレート類など]、シアノアクリレート系化合物 [2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどのシアノ基含有ジフェニルアクリレート類など]、シュウ酸アニリド系化合物 [N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシ-5-tert-ブチルフェニル) シュウ酸ジアミドなどのシュウ酸ジアミド類など]、ヒンダードアミン系化合物 [立体障害性基を有するピペリジン誘導体 (4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン, ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケートなど)、高分子量のピペリジン誘導体重縮合物 (コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物など)] などが例示できる。これらの耐候 (光) 安定剤は 1 種又は 2 種以上使用できる。

【0081】耐候 (光) 安定剤の添加量は、例えば、ポリアセタール樹脂 100 重量部に対して 0.01~5 重量部 (例えば、0.01~3 重量部)、好ましくは 0.01~2 重量部、さらに好ましくは 0.1~2 重量部 (例えば、0.1~1.5 重量部) 程度である。

【0082】また、本発明のポリアセタール樹脂組成物に、さらに着色剤を混合することも可能である。着色剤としては、各種染料または顔料が使用できる。染料はソルベント染料が好ましく、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、又はナフトキノン系染料などが挙げられる。顔料については、無機顔料及び有機顔料のいずれも使用できる。無機顔料としては、チタン系顔料、亜鉛系顔料、カーボンブラック (ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなど)、鉄系顔料、モリブデン系顔料、カドミウム系顔料、鉛系顔料、コバルト系顔料、及びアルミニウム系顔料などが例示でき、有機顔料としては、アゾ系顔料、アンスラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリン系顔料、ジオキサジン系顔料、又はスレン系顔料などが例示できる。上記のような着色剤は、単独で用いてもよく、また複数の着色剤を組み合わせ用いてもよい。カーボンブラック又はチタン白 (酸化チタン) などの光遮蔽効果の高い着色剤を用いると、耐候 (光) 性を向上できる。

【0083】着色剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂 100 重量部に対して、0~5 重量部 (例えば、0.01~5 重量部)、好ましくは 0.1~4 重量部、

さらに好ましくは 0.3~3 重量部程度である。

【0084】本発明の樹脂組成物に、必要に応じて樹脂、例えば、アクリル系樹脂 (ポリメチルメタクリレートなどの C₁₋₁₀ アルキル (メタ) アクリレートの単独又は共重合体)、ポリカーボネート樹脂などを添加してもよい。また、1 価又は多価アルコールの脂肪酸エステル類、多価アルコールのエーテル類などの表面改質剤を添加することにより、クラックなどの外観不良を抑制できる。

【0085】本発明のポリアセタール樹脂組成物には、必要に応じて各種添加剤、例えば、離型剤、核剤、帯電防止剤、難燃剤、界面活性剤、抗菌剤、防カビ剤、各種ポリマー、充填剤などを 1 種又は 2 種以上組み合わせて添加してもよい。

【0086】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、粉粒状混合物や熔融混合物であってもよく、ポリアセタール樹脂と、コアシェルポリマー、及び抑制剤と、必要により他の添加剤とを慣用の方法で混合することにより調製できる。例えば、①各成分を混合して、一軸又は二軸の押出機により混練して押出してペレットを調製した後、成形する方法、②一旦組成の異なるペレット (マスターバッチ) を調製し、そのペレットを所定量混合 (希釈) して成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、③ポリアセタール樹脂のペレットに抑制剤を散布などにより付着させた後、成形し、所定の組成の成形品を得る方法などが採用できる。また、成形品に用いられる組成物の調製において、基体であるポリアセタール樹脂の粉粒体 (例えば、ポリアセタール樹脂の一部又は全部を粉碎した粉粒体) と他の成分 (尿素誘導体など) を混合して熔融混練すると、添加物の分散を向上させるのに有利である。

【0087】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、特に成型加工 (特に熔融成型加工) 工程において、ポリアセタール樹脂の酸化又は熱分解などによるホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制して、作業環境を改善でき、耐衝撃性やウェルド強度およびウェルド伸度の高い成形品を得ることができる。また、金型への分解物などの付着 (モールドデポジット)、成形品からの分解物の浸出を顕著に抑制し、成形加工時の諸問題を改善できる。そのため、本発明の樹脂組成物は、慣用の成形方法、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形、ガスインジェクションモールドイングなどの方法で、種々の成形品を成形するのに有用である。

【0088】前記ポリアセタール樹脂組成物で構成された本発明の成形品は、前記抑制剤を含んでおり、ホルムアルデヒド発生量が極めて少ない。すなわち、酸化防止剤などの安定剤を含む従来の前記ポリアセタール樹脂で構成された成形品は、比較的多量のホルムアルデヒドを生成し、腐食や変色などの他、生活環境や作業環境を汚

染する。例えば、一般に市販されているポリアセタール樹脂成形品からのホルムアルデヒド発生量は、乾式（恒温乾燥雰囲気下）において、表面積 1 cm^2 当たり $2\sim 5\text{ }\mu\text{g}$ 程度であり、湿式（恒温湿潤雰囲気下）において、表面積 1 cm^2 当たり $3\sim 6\text{ }\mu\text{g}$ 程度である。また、成形条件を制御しても、乾式（恒温乾燥雰囲気下）において表面積 1 cm^2 当たり $1.5\text{ }\mu\text{g}$ 以下、湿式（恒温湿潤雰囲気下）において、表面積 1 cm^2 当たり $2.5\text{ }\mu\text{g}$ 以下の成形品を得ることが困難である。

【0089】これに対して、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、乾式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積 1 cm^2 当たり $1.5\text{ }\mu\text{g}$ 以下（ $0\sim 1\text{ }\mu\text{g}$ 程度）、好ましくは $0\sim 1.3\text{ }\mu\text{g}$ 、さらに好ましくは $0\sim 1.2\text{ }\mu\text{g}$ 程度であり、通常、 $0.01\sim 1.2\text{ }\mu\text{g}$ 程度である。また、湿式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積 1 cm^2 当たり $2.5\text{ }\mu\text{g}$ 以下（ $0\sim 2\text{ }\mu\text{g}$ 程度）、好ましくは $0\sim 1.7\text{ }\mu\text{g}$ 、さらに好ましくは $0\sim 1.5\text{ }\mu\text{g}$ 程度であり、通常、 $0.01\sim 1.5\text{ }\mu\text{g}$ 程度である。

【0090】本発明のポリアセタール樹脂成形品は、乾式及び湿式のいずれか一方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有していればよく、通常、乾式及び湿式の双方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有している。

【0091】なお、乾式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

【0092】ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量（例えば、表面積 $10\sim 50\text{ cm}^2$ となる程度）を密閉容器（容量 20 ml ）に入れ、温度 80°C で 24 時間放置する。その後、この密閉容器中に水を 5 ml 注入し、この水溶液のホルマリン量を J I S K 0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を求める。

【0093】また、湿式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

【0094】ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量（例えば、表面積 $10\sim 100\text{ cm}^2$ となる程度）を、蒸留水 50 ml を含む密閉容器（容量 1 L ）の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度 60°C で 3 時間放置する。その後、室温で 1 時間放置し、密閉容器中の水溶液のホルマリン量を J I S K 0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を求める。

【0095】本発明における前記ホルムアルデヒド発生量の数値規定は、ポリアセタール樹脂、コアシェルポリマー、抑制剤を含む限り、慣用の添加剤（通常の安定剤、離型剤など）を含有するポリアセタール樹脂組成物

の成形品についてだけでなく、無機充填剤、他のポリマーを含有する組成物の成形品においても、その成形品の表面の大部分（例えば、 $50\sim 100\%$ ）がポリアセタール樹脂で構成された成形品（例えば、多色成形品や被覆成形品など）についても適用可能である。

【0096】本発明の成形品は、ホルムアルデヒドが弊害となるいずれの用途（例えば、自転車部品としてのノブ、レバーなど）にも使用可能であるとともに、耐衝撃性が求められる用途、例えば、自動車分野や電気・電子分野の機構部品（能動部品や受動部品など）、建材・配管分野、日用品（生活）・化粧品分野、及び医用分野（医療・治療分野）の部品・部材として好適に使用される。

【0097】より具体的には、自動車分野の機構部品としては、インナーハンドル、フェーエルトランクオープナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種スイッチ、ノブ、レバー、クリップなどの内装部品、メーターやコネクターなどの電気系統部品、オーディオ機器やカーナビゲーション機器などの車載電気・電子部品、ウインドウレギュレーターのカリヤープレートに代表される金属と接触する部品、ドアロックアクチュエーター部品、ミラー部品、ワイパーモーターシステム部品、燃料系統の部品などが例示できる。

【0098】電気・電子分野の機構部品としては、ポリアセタール樹脂成形品で構成され、かつ金属接点が多数存在する機器の部品又は部材【例えば、カセットテープレコーダなどのオーディオ機器、VTR（ビデオテープレコーダー）、 8 mm ビデオ、ビデオカメラなどのビデオ機器、又はコピー機、ファクシミリ、ワードプロセサー、コンピューターなどのOA（オフィスオートメーション）機器、更にはモーター、発条などの駆動力で作動する玩具、電話機、コンピュータなどに付属するキーボードなど】などが例示できる。具体的には、シャーシ（基盤）、ギヤー、レバー、カム、プーリー、軸受けなどが挙げられる。さらに、少なくとも一部がポリアセタール樹脂成形品で構成された光及び磁気メディア部品（例えば、金属薄膜型磁気テープカセット、磁気ディスクカートリッジ、光磁気ディスクカートリッジなど）、更に詳しくは、音楽用メタルテープカセット、デジタルオーディオテープカセット、 8 mm ビデオテープカセット、フロッピーディスクカートリッジ、ミニディスクカートリッジなどにも適用可能である。光及び磁気メディア部品の具体例としては、テープカセット部品（テープカセットの本体、リール、ハブ、ガイド、ローラー、ストッパー、リッドなど）、ディスクカートリッジ部品（ディスクカートリッジの本体（ケース）、シャッター、クランピングプレートなど）などが挙げられる。

【0099】さらに、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、照明器具、建具、配管、コック、蛇口、トイレ周辺機器部品などの建材・配管部品、文具、リップクリー

ム・口紅容器、洗浄器、浄水器、スプレーノズル、スプレー容器、エアゾール容器、一般的な容器、注射針のホルダーなどの広範な生活関係部品・化粧関係部品・医用関係部品に好適に使用される。

【0100】

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、コアシェルポリマー及び抑制剤を含んでいるので、ポリアセタール樹脂の耐衝撃性、熱安定性（特に成形加工時の熔融安定性）を大幅に改善できる。また、抑制剤の少量の添加で、ホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制でき、作業環境を大きく改善できるとともに、耐衝撃性を大幅に改善できる。さらには、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制でき、金型への分解物の付着（モールドデポジット）、成形品の分解物の浸出や成形品の熱劣化を抑制でき、成形品の品質や成形性を向上できる。

【0101】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0102】なお、実施例及び比較例において、乾式および湿式での成形品からのホルムアルデヒドの発生量及び耐候（光）性について、以下のようにして評価した。

【0103】〔乾式での成形品からのホルムアルデヒド発生量〕試験片（2mm×2mm×50mm）10個（総表面積約40cm²）の樹脂サンプルを密閉容器（容量20ml）に入れ、温度80℃で24時間、恒温槽内で加熱した後、室温に空冷し、蒸留水5mlをシリンジにて注入した。この水溶液のホルムアルデヒド量を、JIS K 0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒドガス発生量（μg/cm²）を算出した。

【0104】〔湿式での成形品からのホルムアルデヒド発生量〕平板状成形品（120mm×120mm×2mm）から4辺を切除して得た試験片（100mm×40mm×2mm；総表面積85.6cm²）を、蒸留水50mlを含むポリエチレン製瓶（容量1L）の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置した後、室温で1時間静置する。ポリエチレン製瓶中の水溶液のホルマリン量をJIS K 0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（μg/cm²）

〔シードモノマーの組成〕

エチルアクリレート	27.664 g
アリルメタクリレート	0.14 g
1, 4-ブチレンジアグリコールジアクリレート	0.056 g.

【0109】次いで、メタクリルアミド7gを添加し、モノマー乳化液（下記組成のコア部モノマー混合物に、界面活性剤A 210g、脱イオン水900g、25%アンモニア水2.80gを添加混合した乳化液）、2, 2'-アゾビス（2-アミノプロパン）二塩酸塩（和光

*m²）を算出した。

【0105】実施例および比較例で使用したポリアセタール樹脂、コアシェルポリマー、尿素誘導体、酸化防止剤及び窒素含有化合物は以下の通りである。

【0106】1. ポリアセタール樹脂

(a) : ポリアセタール樹脂コポリマー（ポリプラスチック（株）製、「ジュラコン」）

2. コアシェルポリマー

(b-1) : 「スタフィロイドPO-0135」〔武田薬品工業（株）製〕

(b-2) : 「スタフィロイドPO-0270」〔武田薬品工業（株）製〕

(b-3) : 「パラロイドKCA-102」〔呉羽化学（株）製〕

(b-4) : 「メタブレンS-2001」〔三菱レイヨン（株）製〕

(b-5) : コアシェルポリマーA

(b-6) : コアシェルポリマーB

〔コアシェルポリマーA（b-5）及びコアシェルポリマーB（b-6）の調製〕還流冷却器付重合容器（容量5リットル）に、脱イオン水1200g、25%アンモニア水1.68g、界面活性剤A 7g、メタクリルアミド0.14gを仕込み、窒素気流下で攪拌しながら70℃に昇温した。下記の組成からなるシードモノマー混合物27.86gを添加し、10分間分散させた後、2, 2'-アゾビス（2-アミノプロパン）二塩酸塩（和光純薬（株）製、V-50）の10重量%水溶液21gを添加し、重合することによりシード粒子を生成させた。

【0107】なお、前記界面活性剤Aは、特開昭53-10682号公報の実施例13に記載の方法に準じて、メタクリル酸155g、メチルメタクリレート360g、n-ドデシルメチカプタン109g、アゾビスイソブチロニトリル4.4g、イソプロパノール314gを用いて重合することにより合成し、アンモニア水でpH7.5に調整した後、純水で固形分含量10重量%に調整した。得られた界面活性剤Aは末端にn-ドデシルメチカプト基を有し、メチルメタクリレート単位aとメタクリル酸単位bの割合は、a:b=7:3、a+b=約13.6である。

【0108】

純薬（株）製、V-50）の10重量%水溶液21g、1%アンモニア水0.63gの混合液を180分かけて連続的にフィードし、シード重合を行った。

【0110】

[コア部のモノマーの組成]

2-エチルヘキシルアクリレート	1040.2g
ブタジエン	450.0g
1,4-ブチレングリコールジアクリレート	2.8g
アリルメタクリレート	7.0g。

【0111】温度80℃に昇温して1時間熟成した後、冷却して70℃とした。

【0112】次いで、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩(和光純薬(株)製, V-50)の10重量%水溶液9g, 1%アンモニア水0.27gを10添加し、下記組成のシェル部のモノマー乳化液、2, *

[シェル部のモノマー乳化液の組成]

メチルメタクリレート	438.8g
エチルアクリレート	60.0g
界面活性剤A	30.0g
脱イオン水	500.0g
25%アンモニア水	0.72g
1,4-ブチレングリコールジアクリレート	1.2g
メタクリルアミド	3.0g。

【0114】反応温度を8.0℃に昇温して1時間熟成した後、冷却して、300メッシュのステンレス金網で濾過し、コアシェルポリマーラテックスを得た。このラテックスを-15℃にて凍結させ、ガラスフィルターで濾過した後、60℃にて一昼夜送風乾燥して、コアシェルポリマーAを得た。

【0115】このコアシェルポリマーA 2000gと、エチレンビスステアリン酸アמיד【ライオンアクゾ(株)製, 「アーモワックス」】60gをジメチルホルムアミド100mlに溶解した溶液とを、ヘンシェルミキサーを用いて混合した後、溶媒を減圧除去し、コア

【0116】3. 尿素誘導体

(c-1): アラントイン【川研ファインケミカル(株)製】

(c-2): アラントインジヒドロキシアルミニウム【川研ファインケミカル(株)製, 「ALDA」】

(c-3): ホルム窒素2モル粉【三井化学(株)製】

(c-4): ホルム窒素3モル粉【三井化学(株)製】

4. 酸化防止剤

(d-1): トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

(d-2): ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

5. 窒素含有化合物

* 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩(和光純薬(株)製, V-50)の10重量%水溶液12g, 1%アンモニア水0.36gを、60分間に亘り連続的にフィードし、シード重合した。

【0113】

(e-1): メラミン

(e-2): メラミン-ホルムアルデヒド樹脂

(e-3): ナイロン6

【メラミン-ホルムアルデヒド樹脂(e-2)の調製】メラミン1モルに対してホルムアルデヒド1.2モルを用い、水溶液中、pH8, 温度70℃で反応させ、反応系を白濁させることなく、水溶性初期縮合体のメラミン-ホルムアルデヒド樹脂を生成させた。次いで、攪拌しながら反応系をpH6.5に調整し、攪拌を継続し、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂を析出させ、乾燥により粗製メラミン-ホルムアルデヒド樹脂の粉粒体を得た。この粉粒体を60℃の温水で30分間洗浄し、濾過した後、残渣をアセトンで洗浄し、乾燥することにより白色粉末の精製メラミン-ホルムアルデヒド樹脂を得た。

【0117】実施例1~12及び比較例1~5

ポリアセタール樹脂100重量部に、コアシェルポリマー、抑制剤としての尿素誘導体、酸化防止剤及び窒素含有化合物を表1に示す割合で混合した後、二軸押出機により熔融混合し、ペレット状の組成物を調製した。このペレットを用いて、射出成形機により、試験片を成形し、この試験片からのホルムアルデヒド発生量を測定するとともに、ASTM D256に準じてアイゾット衝撃強度を測定した。

【0118】なお、比較のため、抑制剤の尿素誘導体を添加しない例について、上記と同様にして評価した。結果を表1及び表2に示す。

【0119】

【表1】

表1

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリセタール樹脂 (重量部)	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100
コアシェルポリマー (重量部)	b-1 25	b-1 25	b-1 25	b-1 25	b-2 25	b-3 25	b-4 30	b-5 30	b-6 30
尿素誘導体 (重量部)	c-1 0.3	c-2 0.3	c-3 0.3	c-4 0.3	c-1 0.3	c-1 0.5	c-1 0.5	c-3 0.3	c-4 0.3
酸化防止剤 (重量部)	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-2 0.3	d-2 0.3	d-2 0.3	d-2 0.3	d-2 0.3
窒素含有化合物 (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
乾式ホルムアルデヒド発生量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.7	0.6	0.5	0.4	0.8	0.9	1.1	0.4	0.3
湿式ホルムアルデヒド発生量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.9	0.7	0.7	0.6	1.1	1.1	1.3	0.8	0.5
ノッチ付きアイソット衝撃強度 (J/m)	157	160	162	158	123	147	118	203	247

【0120】

* * 【表2】

表2

	実施例			比較例				
	10	11	12	1	2	3	4	5
ポリセタール樹脂 (重量部)	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100
コアシェルポリマー (重量部)	b-6 30	b-6 30	b-6 30	—	b-1 25	b-2 25	b-5 30	b-6 30
尿素誘導体 (重量部)	c-1 0.3	c-3 0.3	c-3 0.3	—	—	—	—	—
酸化防止剤 (重量部)	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3
窒素含有化合物 (重量部)	e-1 0.1	e-2 0.1	e-3 0.1	—	—	—	—	e-1 0.1
乾式ホルムアルデヒド発生量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.4	0.5	0.6	16	5.4	5.1	4.9	3.9
湿式ホルムアルデヒド発生量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.3	0.4	0.3	8.0	4.6	4.4	4.3	3.5
ノッチ付きアイソット衝撃強度 (J/m)	240	243	245	63	157	124	207	245

【0121】表より明らかなように、比較例に比べて、
実施例の樹脂組成物は、コアシェルポリマーと抑制剤と

の組み合わせにより、耐衝撃性を高いレベルに維持しつ
つ、ホルムアルデヒドの発生を著しく抑制できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード(参考)

C 08 L 51/04

C 08 L 51/04

61/24

61/24

// C 08 F 2/30

C 08 F 2/30

279/02

279/02

C 08 J 5/00

C F A

C 08 J 5/00

C F A

THIS PAGE BLANK (USPTO)